

ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАМОВАНА ДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ У ВИВЧЕННІ ГЕТЕРОГЕННОГО ОЗОНОЛІЗУ БУТОКСИАЕРОСИЛУ

Т.В. Скоробогатий, В.О. Покровський

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Зразки бутоксиаеросилу були витримано в атмосфері озону і досліджено методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) в інтервалі від кімнатної температури до 800°C. З експериментальних даних визначено термічні інтервали стабільності та ідентифіковано продукти озонолізу.

Samples of butoxyaerosil were exposed to ozone atmosphere and examined by temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) in the interval from room temperature up to 800°C. Thermal intervals of stability have been found from experimental data and ozonolysis products have been identified.

Вступ

Добові варіації температури в верхніх шарах атмосфери можуть бути адекватно модельовані змінами температури в процесі температурно-програмованого десорбційного мас-спектрометричного (ТПД МС) експерименту, що зазвичай складають 20-900°C, при швидкості зміни температури приблизно 0,1°C/с. Вакуумні умови мас-спектрометричного експерименту також подібні до стратосферних: продукти реакцій видаляються з поверхні нанорозмірних частинок. Подальший розвиток моделювання і експерименту повинен включати додаткові фактори, що впливають на перебіг гетерогенних реакцій в атмосфері та стратосфері (ультрафіолетове опромінювання, корпускулярні пучки тощо).

Метою цього дослідження було вивчення характерних особливостей озонолізу фізично та хімічно адсорбованих молекул бутанолу як моделі озон-руйнуючих сполук на поверхні нанорозмірних атмосферних та стратосферних аерозолів.

Експериментальна частина

Бутоксиаеросили були синтезовані на Калуському експериментальному виробництві Інституту хімії поверхні НАН України. Зразки витримувались в атмосфері озону протягом 15, 30, 60, 120 та 240 хв.

Озон, використаний в експерименті, вироблявся в формі сухої кисень-озонної суміші на генераторі, розробленому в Інституті хімії поверхні НАН України. Озоноліз відбувався в скляному об'ємі в надлишку озону в потоці (1,5 г/год.). Концентрація озону підтримувалася постійною на рівні 2% за допомогою фотометричного контролю. Зразки, оброблені протягом вищевказаного часу, розміщувалися в камері мас-спектрометра для подальшого аналізу. ТПД МС експеримент був виконаний на оригінальному приладі на основі мас-спектрометра МХ 7304А (Суми, Україна) і мав такі технічні характеристики: діапазон мас 1- 400 Д; розподільна здатність 1 М на висоті 10%; швидкість зміни температури (0,05-30) °С/хв.; верхня межа температури 800°C.

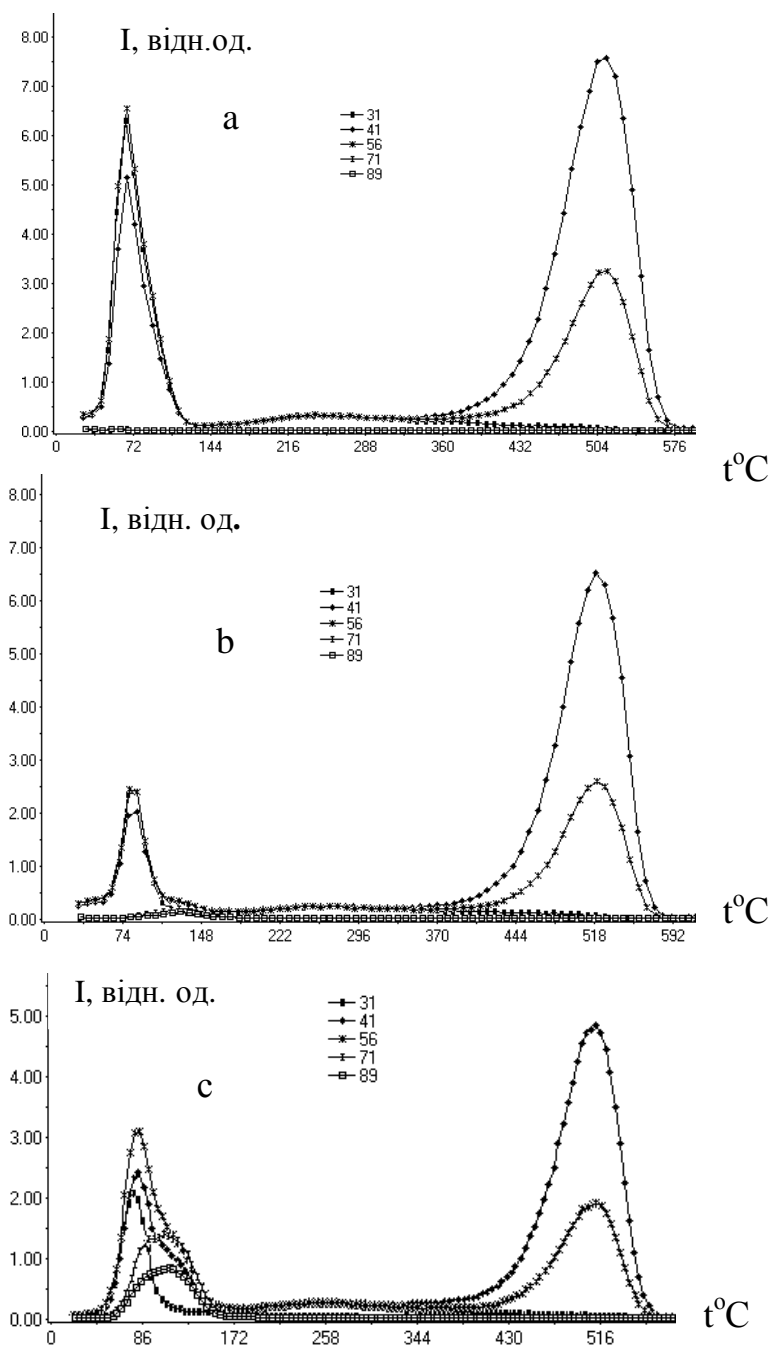


Рис. 1. Термограми (m/z 31, 41, 56, 71) температурно-програмованого розкладу бутоксиаеросилів: *a* – вихідний зразок; *b* – зразок після дії озону протягом 30 хв.; *c* – зразок після дії озону протягом 4 год.

Леткі продукти термічного розкладу досліджувалися таким чином. Дисперсні зразки масою 0,1-1 мг розміщувалися в кварц-молібденовій кюветі та відкачувалися до вакууму 10^{-1} Па, а потім приєднувалися до системи напуску мас-спектрометра. Інтерфейс реактор/мас-спектрометр включає вакуумний вентиль з діафрагмою 5 мм та трубку напуску довжиною 20 см. Реакційний простір відкритий в напрямку джерела іонів, і при застосованій швидкості підігріву (біля $0,1$ °C/c) інтенсивність іонного струму очікується пропорційною швидкості десорбції, отже, дифузійними ефектами можна знехтувати.

Результати та їхнє обговорення

Термограми озонолізу бутоксиаеросилу, наведені вище (рис. 1), одержані для трьох аналогічних зразків, один з яких не мав контакту з озоном (рис. 1, *a*), два інші були експоновані в потоку озону у протягом 30 (рис. 1, *b*) та 240 (рис. 1, *c*) хв. П'ять масових чисел, а саме $m/z = 31, 41, 56, 71, 89$, було обрано для відображення загальної картини взаємодії бутоксиаеросилу з озоном.

Як це впливає з рис. 1, термічна десорбція летких продуктів з поверхні досліджених зразків характеризується двома максимумами термічної десорбції. Мас-спектри продуктів десорбції, що спостерігалися в кожному з цих максимумів, наведені на рис. 2. Характерні температури максимумів десорбції з поверхні вихідного зразка бутоксиаеросилу дорівнюють відповідно 68 та 507°C. Наведені на рис. 2 мас-спектри одержані для цього зразка і відповідають рис. 1, *a*.

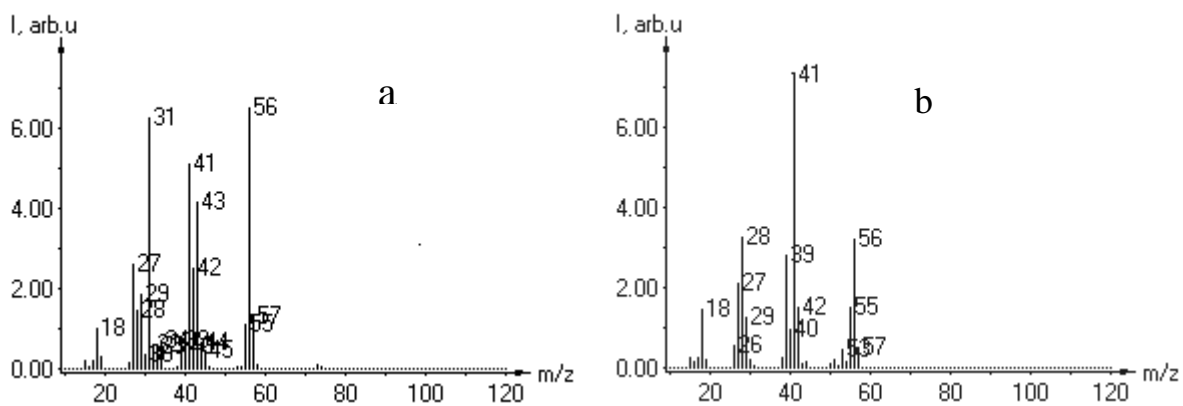


Рис. 2. ТПД мас-спектр бутоксиаеросилу: *a* - при 68°C; *b*- при 507°C.

Як це впливає з аналізу мас-спектра (*a*), одержаного при температурі 68°C, характерне співвідношення компонент відповідає виділенню молекулярного бутанолу. Можна припустити, що наявність бутанолу на поверхні пояснюється залишками модифікатора в процесі одержання бутоксиаеросилу або фізичною адсорбцією молекул бутанолу, що утворюються при гідролізі бутоксигруп на поверхні аеросилу. Незалежно від походження бутанолу, присутність лінії при $m/z=31$ вказує на наявність саме бутанолу як головного продукту термічної десорбції з поверхні бутоксиаеросилу при цій температурі.

Порівняння термограм рис. 1, *a* та рис. 1, *b* вказує однозначно на те, що протягом перших тридцяти хвилин з озоном реагує переважно фізично адсорбований бутанол, і інтенсивність максимуму бутанолу зменшується до 30% початкового рівня.

Порівняння зі зразком (*c*) свідчить, що подальшого зменшення не спостерігається протягом чотиригодинного експерименту. Це означає, що озоноліз фізично адсорбованого бутанолу завершився протягом тридцяти хвилин, але біля тридцяти процентів бутанолу недосяжні для подальшого озонолізу.

Щодо термічного розкладу бутоксигруп, локалізованих на поверхні бутоксиаеросилу, то аналіз термограм на рис. 1, *a-c*, вказує, що їхній озоноліз відбувається монотонно і набагато повільніше, ніж озоноліз фізично адсорбованого бутанолу. Протягом чотирьох годин кількість бутоксигруп зменшується приблизно на 30%.

Слід звернути увагу на утворення нового максимуму на рис. 1, *c* для характеристичних значень компонент мас-спектра з масовими числами $m/z = 71, 89$. Дуже важливим є той факт, що згадані маси іонів-фрагментів відповідають масам, більшим за молекулярну. Видається вірогідним, що ці фрагменти утворюються шляхом приєднання атомів кисню

до продуктів розкладу бутоксигруп. Характерною рисою розкладу згаданих іонів є наявність в мас-спектрі характерних іонів CHO^+ ($m/z=29$) та CH_2O^+ ($m/z=30$). Повна ідентифікація всіх іонів фрагментів в цих мас-спектрах потребує подальших досліджень.

Таким чином, встановлено, що на поверхні бутоксиаеросилу присутні як молекули бутанолу в фізично адсорбованому стані, так і бутоксигрупи, хемосорбовані активними центрами поверхні. Десорбція бутанолу спостерігалася в температурному інтервалі 40-120°C, тоді як виділення бутену, продукту термічного розкладу бутоксигруп, тривало від 420 до 570°C. Ці результати аналогічні опублікованим в роботі [3]. Було показано, що окиснення бутоксиаеросилу починається з фізично адсорбованої форми. Після півгодинної дії озону спостерігалися продукти окиснення з низькими молекулярними масами, що відповідали молекулам H_2O , CO , CH_2O , як у фізично адсорбованому (максимум при 80°C), так і в хемосорбованому стані (максимум при 250°C). При подальшій дії озону хімічно адсорбовані продукти зникають з мас-спектра.

Висновки

Молекули води, спостережені в мас-спектрі після півгодинної дії озону, демонструють додатковий максимум при проміжних температурах (140°C), який також зникає з мас-спектрів при подальшій дії озону. Продукти окиснення бутоксигруп включають кисеньмісні фрагменти з масовими числами $m/z = 60, 71, 89, 101$, більшими, ніж молекулярна маса бутену ($m/z = 56$). Всі вони знаходяться в фізично адсорбованому стані на поверхні бутоксиаеросилу (температура максимуму біля 100°C). Експериментальні дані показують, що близько 30% фізично адсорбованого бутанолу та 70% бутоксигруп не вступають в реакцію при обробці озоном протягом чотирьох годин.

Подяка

Автори вдячні С.І. Прокопенку та В.В. Осипову за допомогу в обробці озоном зразків бутоксиаеросилу.

Література

1. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry// J. Therm. Anal. Cal. - 2000.-V.62, N2. - P.407-415.
2. TPD MS Studies of butosil ozonolysis/ V.A. Pokrovskiy, T.V. Skorobogatyy, G.M. Kruchenitskiy// Proc. 40th ASMS Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics (Chicago, Illinois, May 27-31, 2001).- P.271-272.
3. Gunko V.M., Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry of butoxy-silyl groups on silica surfaces// Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. - 1994. – V.148. - P.45-54.